

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yasuki MIURA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP99/01323

INTERNATIONAL FILING DATE: 17 March 1999

FOR: RESIN COMPOSITION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
JAPAN	10/70848	19 March 1998

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/JP99/01323**. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

**22850**

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

68-20000-1
100-100000-1

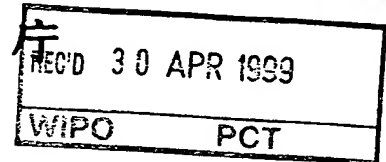
100-100000-1

PCT/JP 99/01323
09/623486
20.04.99

日 本 国 特 許

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP99/1323



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 3月19日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第070848号

出 願 人

Applicant(s):

旭硝子株式会社

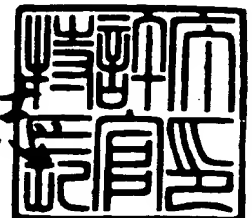
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 4月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

伴 佐 山 建 夫



出証番号 出証特平11-3021142

【書類名】 特許願

【整理番号】 980089

【提出日】 平成10年 3月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 27/18
C08L 27/20
C08L 81/04
C08L 65/02

【発明の名称】 樹脂組成物

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社内

【氏名】 三浦 康輝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社内

【氏名】 菅野 福男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社内

【氏名】 横田 政隆

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090918

【弁理士】

【氏名又は名称】 泉名 謙治

【電話番号】 03-3218-5647

【選任した代理人】

【識別番号】 100103584

【弁理士】

【氏名又は名称】 角田 衛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009830

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702168

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (a) と下記 (b) とを、(a) と (b) との合量中に (a) 50~99.5 重量%、(b) 0.5~50 重量%の割合で含有する樹脂組成物。

(a) ポリフェニレンスルフィド。

(b) 330℃窒素雰囲気下で熔融後 10℃/分の冷却速度で冷却した場合の凝固温度 (T_{mc}) が 237℃以上であるフッ素樹脂。

【請求項 2】

さらに、下記 (c) を合量で、(a) と (b) との合量 100 重量部に対して 0 重量部超 250 重量部以下の割合で含有する請求項 1 記載の樹脂組成物。

(c) 有機強化材、無機強化材及び充填材からなる群から選ばれる 1 種以上。

【請求項 3】

フッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン/ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体又はテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体である請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

下記 (a) と下記 (b^1) とを、(a) と (b^1) との合量中に (a) 70~95 重量%、(b^1) 5~30 重量%の割合で含有し、さらに、下記 (c) を合量で、(a) と (b^1) との合量 100 重量部に対して 10~250 重量部の割合で含有する樹脂組成物。

(a) ポリフェニレンスルフィド。

(b^1) テトラフルオロエチレン/ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体又はテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体。

(c) 有機強化材、無機強化材及び充填材からなる群から選ばれる 1 種以上。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリフェニレンスルフィド（以下、PPSという）とフッ素樹脂を含有する樹脂組成物に関し、詳しくは射出成形法によって得られる立体形状を有する成形品の寸法精度が著しく改善される樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

PPSは、耐熱性、耐溶剤性、電気特性、機械的強度、寸法安定性、難燃性等が優れた樹脂として知られており、その用途には電気・電子機器部品材料や自動車部品材料、化学機器部品材料、その他の機能部品材料などがある。

【0003】

これらの大部分の用途において、射出成形法によって成形された部品が用いられている。しかし、要求される特性は細分化され、例えば従来金属を切削加工などで加工していた部品のうちには特に高い寸法精度が要求されるものがあるが、PPSによる代替が困難であった。

【0004】

その理由は、PPSは重合度が低いためガラス繊維、炭素繊維などの繊維補強剤や無機充填剤などと複合化してエンジニアリングプラスチックとして通用する特性を有するが、射出成形した場合に繊維補強材の配向方向によって成形品の寸法が異なる現象が生じ所定の寸法精度を得がたいためである。

【0005】

また、配向方向性の問題が生じない無機充填材、例えばガラスビース、酸化亜鉛、炭酸カルシウムなどをPPSに配合した場合、射出成形時の充填材の配向の問題は解消されるが、成形ショット間のバラツキが大きく、要求される寸法精度を満足させえない。

【0006】

例えば、立体形状を有する成形品の高い寸法精度を得るため、PPSと特定のシラン処理されたシリカ粉末を含む組成物を光ファイバ用コネクタフェルールに

成形する提案（特開平6-299072）や、テトラフルオロエチレン（以下、TFEという）／ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（以下、PAVEという）共重合体（以下、PFAという）に対してPPSを0.5～5重量%配合した組成物を回転成形法によりライニングする提案（特開平5-112690）があるが、本発明の組成物とは組成割合が異なる。

【0007】

特定量のPPS、フッ素樹脂、球状充填材、繊維充填材からなる組成物によりシリンダピストンをインサート成形して油中寸法安定性、耐摩耗性が向上した成形品を得る提案（特開平3-74681）、PPS、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVdFという）、及びTFEの単独重合体又は共重合体を有する組成物から成形品を得る提案（特開平5-29520）、融点が320℃以下のフッ素樹脂とアミノアルコキシシランとを含む組成物中のPPSとフッ素樹脂の相互の分散性を改善し、その成形品の機械的強度を改善する提案（特開平8-53592）もあるが、高い寸法精度の成形品が得られるかについては記載されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、射出成形により高い寸法精度を有する立体形状の成形品が得られる、PPS、フッ素樹脂、さらには充填材などを含む樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は鋭意検討した結果、PPSよりも高い凝固温度を有するフッ素樹脂の特定量をPPSに配合することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明に至った。

【0010】

すなわち、本発明は、下記（a）と下記（b）とを、（a）と（b）との合量中に（a）50～99.5重量%、（b）0.5～50重量%の割合で含有する樹脂組成物を提供する。

さらに、下記（c）を合量で、（a）と（b）との合量100重量部に対して

0重量部超250重量部以下の割合で含有する上記樹脂組成物を提供する。

(a) ポリフェニレンスルフィド。

(b) 330℃窒素雰囲気下で熔融後10℃/分の冷却速度で冷却した場合の凝固温度(T_{mc})が237℃以上であるフッ素樹脂。

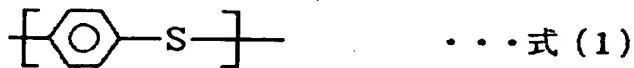
(c) 有機強化材、無機強化材及び充填材からなる群から選ばれる1種以上。

【0011】

本発明で用いられるPPS(a)は、実質的に式1で表される構造の繰り返し単位からなる重合体であり、この繰り返し単位を70モル%以上、好ましくは90モル%以上含むランダム共重合体又はブロック共重合体である。この繰り返し単位が70モル%未満では本発明の目的を達する組成物は得にくい。

【0012】

【化1】

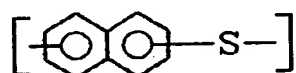
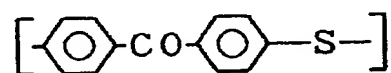
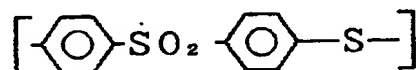
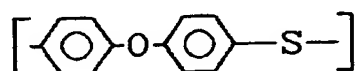
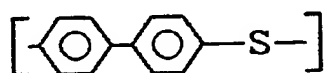
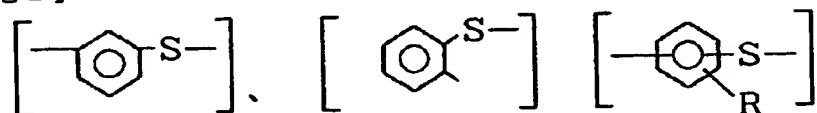


【0013】

式1で表される構造の繰り返し単位以外の共重合単位は、PPS(a)中に30モル%未満、好ましくは10モル%未満の割合で存在し、重合体の結晶化度を低下させない範囲で下記の構造で表されるアリーレンスルフィド構造の単位を含有してもよい。

【0014】

【化2】



(Rはアルキル基、ニトロ基、フェニル基、アルコキシ基、カルボン酸基、又はカルボン酸金属塩基を示す。)

【0015】

PPS (a) は、公知の種々の重合方法により得られる。硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンをN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒やスルホランなどのスルホン系溶媒中で反応させる方法が好適である。この際に重合度を調節するために酢酸ナトリウム、酢酸リチウムなどのアルカリ金属カルボン酸塩を添加することは好ましい。

【0016】

PPS (a) は重合終了後に洗浄したものを使用できるが、さらに、例えば塩酸、酢酸などの酸を含む水溶液又は水-有機溶剤混合液で処理したものや、塩化アンモニウムなどの塩溶液で処理したものでも使用できる。PPS (a) のメルトインデックスは、シリンダ温度300℃、5kg荷重、オリフィスの径2.095mm、長さ8mmの条件で測定し、好ましくは0.1~500、特に好まし

くは1~300である。メルトインデックスが0.1未満では射出成形時の流動性が劣り、500超では成形品の機械的強度が低く、工業部品に適さない。

【0017】

フッ素樹脂(b)は、330℃窒素雰囲気下で熔融後10℃/分の冷却速度で冷却した場合の凝固温度(T_{mc})が237℃以上であるフッ素樹脂である。

具体的には、PFA、TFE/ヘキサフルオロプロピレン(以下、HFPという)共重合体(以下、FEPという)が挙げられる。

【0018】

PFAは、その重合成分のPAVEのアルキル基の炭素数が1~6であり、PAVEに基づく重合単位が1~5モル%であるものが好ましく、市販されている。PAVEとして、ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)、ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(メチルビニルエーテル)が好ましく、特にペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)が好ましい。PFAはこれらの2種以上に基づく重合単位を含んでいてもよい。

FEPは、HFPに基づく重合単位が1~20モル%であるものが好ましく、市販されている。

【0019】

また、PFA、FEP以外のフッ素樹脂(b)として、PAVE/HFP/TFE共重合体、PAVEとHFP以外の重合成分/(PAVE及び/又はHFP)/TFE共重合体などを用いてもよい。これらの共重合体中のPAVEに基づく重合単位が0~5モル%、HFPに基づく重合単位が0~20モル%であり、PAVEとHFPに基づく重合単位の合計が1~20モル%のものが好適である。具体的には、例えば、ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)に基づく重合単位を0.5モル%、HFPに基づく重合単位を7.0モル%含む共重合体がいられる。

【0020】

これらのフッ素樹脂(b)のメルトインデックスは特に限定されないが、330℃、5kg荷重、オリフィスの径2.095mm、長さ8mmの条件で測定し0.1以上のものが容易に分散するため好ましい。

なお、これらのフッ素樹脂（b）は懸濁重合、乳化重合、溶液重合などの従来公知の各種重合方法により製造できる。

【0021】

本発明の組成物のPPS（a）とフッ素樹脂（b）の配合割合（a）／（b）は、重量比で50／50～99.5／0.5である。特に、70／30～95／5（重量比）が好ましい。PPSの重量比が50／50未満では、フッ素樹脂が明確に島を形成できなくなり、99.5／0.5超ではフッ素樹脂の量が少なくなり、本発明の効果が期待できない。組成物のマトリックスにおいて海の部分がPPSであり、島の部分がフッ素樹脂で形成することが好ましい。

【0022】

本発明の組成物から得られる成形品が高い寸法精度を有するという効果は、PPS（a）が凝固する前にフッ素樹脂が凝固する場合に発生しやすい。この効果の発生機構について、（1）PPS（a）にフッ素樹脂（b）を配合したことにより溶融した組成物が金型のゲート通過時に射出圧力の圧力損失が低減する。その結果金型内の組成物に射出圧力が有効に伝わる。図1に金型の概略を示す。（2）ゲートシールする前、すなわち保圧力が金型内の組成物に有効に作用する状態で、フッ素樹脂（b）が固化し、ゲートシールした後にPPS（a）が固化する。この2段階の固化工程を経て、ゲートシールした後の体積収縮量が低減する。以上の作用により、金型転写性及び成形ショット間のバラツキが抑制され、本発明の効果が発生したと推測される。

【0023】

具体的には、本発明の組成物を実施例で示すようにシリンダ温度330℃、金型温度150℃で射出成形して得られる成形品は、図2に示す成形品A部、B部の寸法差、100ショット成形したときのB部の最大寸法と最小寸法の差が従来よりも約1／10となる優れた寸法精度を有する。

【0024】

また、本発明の組成物は（a）と（b）以外に（c）有機強化材、無機強化材又は充填材を含有するが、（a）と（b）の合計100重量部に対して（c）有機強化材、無機強化材又は充填材を250重量部以下を含有してもよい。（a）

成分が250重量部超では射出成形ができにくい。また、(c)成分を含まなくても射出成形ができる。

【0025】

(c)成分の具体例として、熱硬化性樹脂粉末の有機充填材、フェライト、マイカ、シリカ、タルク、アルミナ、カオリン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、黒鉛、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラックなどの無機充填材、ガラス繊維、カーボン繊維、チタン酸カリウムやホウ酸アルミニウムなどウイスカの無機強化材、ポリイミド繊維などの有機強化材が挙げられる。これらの(c)成分はそのまま用いてもよいが、配合前にシランカップリング剤などで表面処理したものをを用いることが好ましい。

その他必要に応じて滑剤、安定剤、顔料なども添加してもよい。

【0026】

本発明の樹脂組成物の調整は、多数の計量フィーダを使って押出機のホッパーに投入するか、又はタンブラやVミキサ、ヘンシェルミキサなどで予備混合のうえ、同方向又は異方向の二軸押出混練機でニーディング機能付きのスクリーューを選択し、熔融混練してペレット化する方法が用いられる。

【0027】

【実施例】

以下に実施例(例1、2、8、9)、比較例(例3~7、10~13)を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0028】

〔凝固温度の測定〕

熱分析システムSSC5200(セイコー電子工業社製)を用い、試料を窒素雰囲気下で常温から330℃まで10℃/分で昇温し330℃で5分保持した後、330℃から100℃まで10℃/分で降温して測定した。

【0029】

〔使用原材料〕

PPS; 東レ社製、M-2100(凝固温度237℃)。

PTFE; 旭硝子社製、フルオンPTFE L-150J(凝固温度なし)。

PFA；旭硝子社製、アフロンPFA P-61（凝固温度271℃）。
 FEP；旭硝子社製、アフロンFEP（凝固温度241℃）。
 ETFE；旭硝子社製、アフロンCOP C88AX（凝固温度230℃）。
 低融点ETFE（以下、LM-ETFEという）；旭硝子社製、アフロンLM
 740（凝固温度206℃）。

PVdF；ダイキン社製、ネオフロンVP800（凝固温度150℃）。

ガラス繊維；旭ファイバーグラス社製、03MAFT562。

球状シリカ；電気化学工業社製、FB-35。

炭酸カルシウム；日東粉化工業社製、NS200。

なお、ガラス繊維、球状シリカ、炭酸カルシウムを配合前にシランカップリン
 グ剤などで表面処理を行っていない。

【0030】

[例1～6]

2カ所のニーディング部を有するスクリーがセットされた同方向二軸押出混
 練機の第一フィーダのホッパにPPSと充填材を、第二フィーダのホッパにフッ
 素樹脂を表1に示す重量比で投入し、シリンダ温度320℃、スクリー回転数
 100rpmとし、ベントから真空ポンプで吸引しながら原材料を混練し、吐出
 されたストランドを徐冷後ペレタイザで3mm長さに切断して組成物を作成した
 。

【0031】

電動タイプの型締め30トンの成形機のシリンダ温度を330℃に設定した。
 図1に示す3点のピンポイントゲートで注入される、つば付き円筒スリーブ形状
 が彫り込まれた金型を熱媒にて150℃に加温し、作成した組成物を射出速度8
 0mm/秒、800kg/cm²の条件で射出成形して成形品を得た。

【0032】

得られた成形品について、レーザースキャンマイクロメータ（ミットヨ社製）
 で、図2のA、Bの箇所の外径を測定した。A部、B部の寸法差（μm）（以下
 、A/B寸法差という）、100ショット成形品のB部の最大寸法と最小寸法の
 差（μm）（以下、B寸法差という）を表1に示す。

【0033】

【表1】

組成	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7
PPS	90	90	90	90	90	90	100
フッ素樹脂 PTFE			10				
PFA	10						
FEP		10					
ETFE				10			
LM-ETFE					10		
PVdF						10	
充填剤 球状シリカ	100	100	100	100	100	100	100
A/B寸法差	4	6	42	23	30	50	21
B寸法差	6	7	58	25	23	43	55

【0034】

【例7～12】

表2に示す重量比で、例1～6で用いた混練機の第一フィーダのホッパにPPSと充填材を、第二フィーダのホッパにフッ素樹脂を投入し、さらにガラス繊維をサイドフィード方式で押出機へ投入して、例1～6と同様に混練し組成物を作成し、その後成形して成形品を得た。その成形品について測定した外径の結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

組成	例 8	例 9	例10	例11	例12	例13

PPS		90	90	90	90	90	90
フッ素樹脂	PTFE			10			
	PFA	10					
	FEP		10				
	ETFE				10		
	LM-ETFE					10	
	PVdF						10
充填剤	炭酸カルシウム	40	40	40	40	40	40
	ガラス繊維	60	60	60	60	60	60
A/B 寸法差		8	10	82	43	50	70
B 寸法差		9	8	68	25	19	33

【0036】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は、これを射出成形して得られる立体形状を有する成形品の寸法精度がきわめて高く、自動車や家電・電子分野の構造材料や各種部品の用途に有用である。

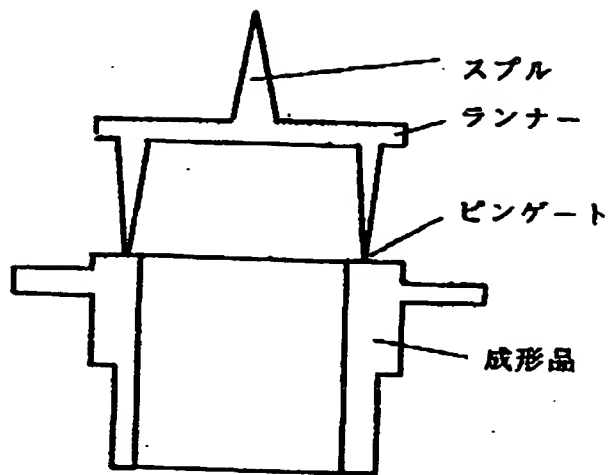
【図面の簡単な説明】

【図1】 金型の概略を示す断面図。

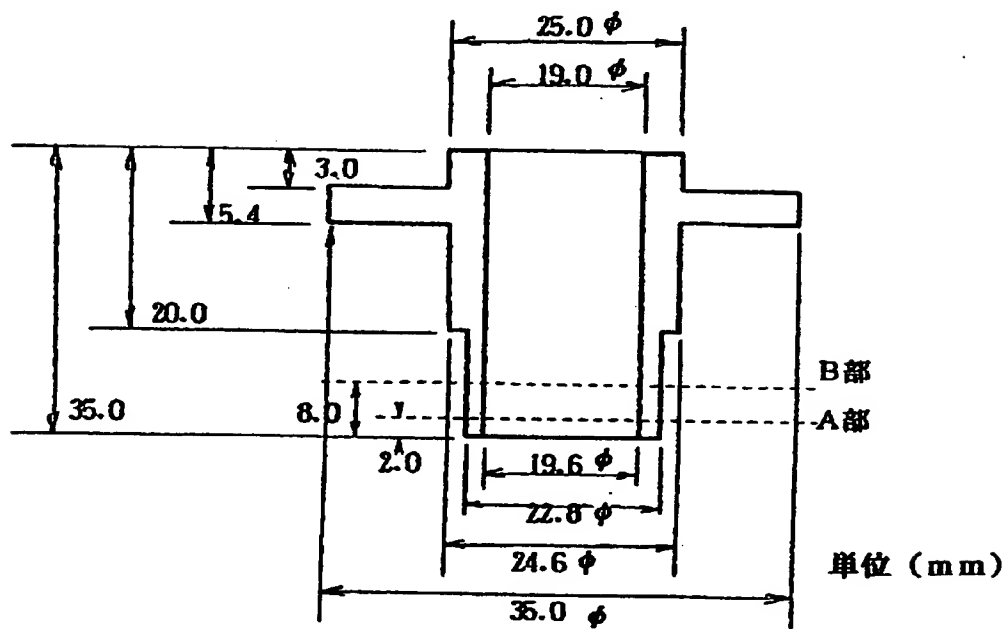
【図2】 成形品の寸法形状を示す断面図。

【書類名】図面

【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高い寸法精度を有する射出成形品が得られる、ポリフェニレンスルフィド・フッ素樹脂系樹脂組成物の提供。

【解決手段】ポリフェニレンスルフィド50～99.5重量部、330℃窒素雰囲気下で熔融後10℃/分の冷却速度で冷却した場合の凝固温度が237℃以上であるフッ素樹脂0.5～50重量部、両者の合計100重量部に対して充填材などを0～250重量部含有する樹脂組成物。

【選択図】なし

【書類名】 職権訂正データ
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000000044
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100090918
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号 旭硝子株式
 会社内

【氏名又は名称】 泉名 謙治

【選任した代理人】

【識別番号】 100103584
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号 旭硝子株式
 会社内

【氏名又は名称】 角田 衛

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000044]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

氏 名 旭硝子株式会社